

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501789

(P2005-501789A)

(43) 公表日 平成17年1月20日 (2005.1.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 1 B 31/02	C 0 1 B 31/02 1 0 1 F	4 D 0 5 8
B 0 1 D 46/02	B 0 1 D 46/02 Z	4 G 1 4 6
B 0 1 D 46/04	B 0 1 D 46/04 1 0 4	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

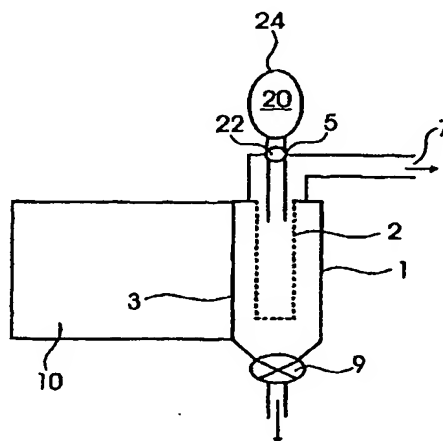
(21) 出願番号	特願2003-524704 (P2003-524704)	(71) 出願人	502014710
(86) (22) 出願日	平成14年8月23日 (2002. 8. 23)		ティーディーエイ リサーチ インコーポ レイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月27日 (2004. 2. 27)		アメリカ合衆国 コロラド 80033, ウィート リッジ, ウェスト 52エ ヌディー アベニュー 12345
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/027058	(74) 代理人	100090697
(87) 国際公開番号	W02003/020402		弁理士 中前 富士男
(87) 国際公開日	平成15年3月13日 (2003. 3. 13)	(72) 発明者	マイケル ジェイ. アルフォード
(31) 優先権主張番号	60/316, 423		アメリカ合衆国 コロラド 80228, レイクウッド, サウス アルカイア ストリート 568
(32) 優先日	平成13年8月30日 (2001. 8. 30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	10/098, 828		
(32) 優先日	平成14年3月15日 (2002. 3. 15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノ材料を連続製造するためのフィルター装置及び方法

(57) 【要約】

気相反応炉内で製造される、フラーレンなどのカーボンナノ材料を回収するためのフィルター装置及び方法が提供される。前記フィルター装置は、フィルターのその場でのクリーニングのため備えられ、フィルターで捕集される生成物をフィルターから放出して回収できるようにする。生成物は、カーボンナノ材料の連続合成を中断することなく、放出されて前記反応炉から取り出されることが可能である。前記フィルター装置は反応炉の高稼動と、カーボンナノ材料のより大規模な生産を促進する。フィルターは駆動力及び/又は気流を加えることによりクリーニングされる。具体的な実施例では、フィルターは、前記フィルターへの逆方向の気流パルスによってクリーニングされる。また、本発明は、本発明に係るフィルター装置を用いて、連続的に稼動可能なカーボンナノ材料を気相合成するための反応装置を提供する。好ましい反応装置は、燃焼によってカーボンナノ材料を合成するものである。本発明のフィルター装置及び方法を用いたカーボンナノ材料の連続製造の方法も提供される。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応装置内において気相反応により生成するカーボンナノ材料を捕集する 1 又は 2 以上のガス透過性フィルターと、

該 1 又は 2 以上のフィルターが該反応装置内の所定位置に配置されている間、捕集されたカーボンナノ材料を該 1 又は 2 以上のガス透過性フィルターから除去するためのフィルタークリーニング装置と、

該 1 又は 2 以上のガス透過性フィルターに対して配設されておりフィルターから除去されるカーボンナノ材料を受け取り、カーボンナノ材料の合成を中断することなく回収されたカーボンナノ材料を排除することができるカーボンナノ材料の回収器と、
を有する反応装置内で気相反応により生成するカーボンナノ材料を回収するフィルター装置。

10

【請求項 2】

気流を前記フィルターへ導くことにより、カーボンナノ材料が除去される請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】

前記気流がパルス化されたガスジェットにより供給される請求項 2 記載の装置。

【請求項 4】

前記気流を構成するガスが窒素、アルゴン又は空気である請求項 2 又は 3 に記載の装置。

【請求項 5】

前記フィルタークリーニング装置が、ガス源と流体的に連通するジェット形成オリフィス、及び前記ジェット形成オリフィスと前記ガス源との間に位置するバルブを有する請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の装置。

20

【請求項 6】

前記ジェット形成オリフィスが前記フィルターの下流側に位置する請求項 5 記載の装置。

【請求項 7】

前記ガス源の圧力が少なくとも約 25 p s i (ポンド/平方インチ) である請求項 5 又は 6 に記載の装置。

【請求項 8】

前記ガス源の圧力が少なくとも約 100 p s i (ポンド/平方インチ) である請求項 5 又は 6 に記載の装置。

30

【請求項 9】

前記反応装置が生成物を含む気流を生成し、前記フィルターはフィルター室内に備えられ、実質的に前記生成物を含む気流全体が前記フィルターを通過するように前記フィルター室が設計され、前記ガス透過性フィルターが配設される請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 10】

前記ガス透過性フィルターがバッグフィルターである請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 11】

前記フィルターがセラミック繊維でできている請求項 10 記載の装置。

40

【請求項 12】

前記バッグフィルターがグラスファイバー、ポリマ繊維、又はテフロン（登録商標）コーティングしたポリマ繊維でできている請求項 10 記載の装置。

【請求項 13】

前記フィルターの孔径が約 10 ミクロン未満である請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 14】

2 つ以上のフィルターを有する請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 15】

50

2つ以上のフィルタークリーニング装置を有する請求項1～14のいずれか1項に記載の装置。

【請求項16】

更に、バルブを通じて前記反応装置と接続している、カーボンナノ材料除去のための注入口を有する請求項1～15のいずれか1項に記載の装置。

【請求項17】

更に、前記1又は2以上のフィルターが配設されており、カーボンナノ材料を含む反応室からの気流が前記1又は2以上のフィルターを通過するために、加熱可能な導管を介して前記反応室と流体的に連通するフィルター室を有する請求項1記載のフィルター装置。

【請求項18】

前記フィルタークリーニング装置がパルス化されたガスジェットであり、前記フィルター室内で加圧ガス源と流体的に連通する1又は2以上のジェット形成オリフィス、及び、前記ガス源とガスパルスを生成するために作動する前記1又は2以上のジェット形成オリフィスとの間に位置する1又は2以上のバルブを有する請求項17記載のフィルター装置。

【請求項19】

少なくとも1つのジェット形成オリフィスが、ガスパルスを前記1又は2以上のフィルターの下流側に導くように配設される請求項18記載のフィルター装置。

【請求項20】

カーボンナノ材料を含有する生成ガス流を発生させる反応室、及び、カーボンナノ材料の合成を停止することなくカーボンナノ材料を回収し、反応装置から取り出す請求項1～19のいずれか1項に記載のフィルター装置を有するカーボンナノ材料合成のための反応装置。

【請求項21】

燃焼装置である請求項20記載の反応装置。

【請求項22】

前記フィルタークリーニング装置が、捕集されたカーボンナノ材料を除去するために前記1又は2以上のフィルターへガスを送出する請求項20又は21に記載の反応装置。

【請求項23】

前記フィルタークリーニング装置が、ガス源と流体的に連通するガス注入口、及び前記1又は2以上のフィルターに前記ガスを送出するために選択的に操作できるバルブを備える請求項20～22のいずれか1項に記載の反応装置。

【請求項24】

前記ガス注入口がジェット形成オリフィスを有し、ガスパルスを前記フィルターに送出するために前記バルブが選択的に操作される請求項23記載の反応装置。

【請求項25】

前記ガスパルスが前記1又は2以上のフィルターの下流側に送出される請求項24記載の反応装置。

【請求項26】

更に、前記1又は2以上のフィルターを備えており前記合成反応室と流体的に連通するフィルター室を有し、前記合成反応室からの前記生成ガス流が前記フィルター室に入り、前記1又は2以上のフィルターを通過する請求項20～25のいずれか1項に記載の反応装置。

【請求項27】

前記フィルタークリーニング装置が、バルブを通じて加圧ガス源と流体的に連通する1又は2以上のジェット形成オリフィスを前記フィルター室内に有する請求項20～25のいずれか1項に記載の反応装置。

【請求項28】

前記1又は2以上のジェット形成オリフィスが、前記フィルター室内に配設され、ガスパルスを前記1又は2以上のフィルターの下流側に導く請求項27記載の反応装置。

【請求項29】

10

20

30

40

50

前記フィルターがセラミック繊維でできている請求項 20～25 のいずれか 1 項に記載の反応装置。

【請求項 30】

前記フィルターの孔径が 10 ミクロン以下である請求項 29 記載の反応装置。

【請求項 31】

カーボンナノ材料を生成するための 1 又は 2 以上のバーナーと、炭化水素燃料及び酸素からなる気流を該 1 又は 2 以上のバーナーに送流する、該 1 又は 2 以上のバーナーの上流にある 1 又は 2 以上の注入口と、該 1 又は 2 以上のバーナーのための少なくとも 1 つの点火源と、カーボンナノ材料を含む気流を発生させるために該 1 又は 2 以上のバーナーの下流に減圧を供しており、該 1 又は 2 以上のバーナーと流体的に連通している減圧室と、該 1 又は 2 以上のバーナーの下流にある該減圧室内にあって、該カーボンナノ材料を含む気流を受け取り、該気流中のカーボンナノ材料を捕集するために配置される 1 又は 2 以上のフィルターと、該 1 又は 2 以上のフィルターからカーボンナノ材料を除去するガスを選択的に導入する為の、該減圧室への 1 又は 2 以上のガス注入口と、該 1 又は 2 以上のフィルターから除去されたカーボンナノ材料を該減圧室から除去するための、該減圧室内にある 1 又は 2 以上の注出口とを有し、該 1 又は 2 以上のフィルターから該カーボンナノ材料を除去する際、及び該減圧室から該カーボンナノ材料を排除する際に、該 1 又は 2 以上のバーナーからのカーボンナノ材料の該気流を中断する必要の無いカーボンナノ材料を製造するための燃焼装置。

【請求項 32】

前記気流が前記フィルターの下流側に導かれ、カーボンナノ材料を除去する請求項 31 記載の燃焼装置。

【請求項 33】

前記 1 又は 2 以上のガス注入口が、加圧ガス源と流体的に連通するジェット形成オリフィスである請求項 31 及び 32 に記載の燃焼装置。

【請求項 34】

少なくとも 1 種のカーボンナノ材料を運搬する生成ガス流を生成するカーボンナノ材料の合成室を備える工程と、

前記生成ガス流を遮り、該カーボンナノ材料を捕集するために配置される 1 又は 2 以上のフィルターを備える工程と、

該生成ガス流中から 1 又は 2 以上の該フィルターを取り除かずに、該 1 又は 2 以上のフィルターによって捕集された該カーボンナノ材料の少なくとも一部を除去する工程と、カーボンナノ材料の合成を停止せずに、該フィルターから除去される該カーボンナノ材料を回収する工程とを有するカーボンナノ材料の回収方法。

【請求項 35】

前記 1 又は 2 以上のフィルターと接触するガス流を導入することにより、前記フィルターからカーボンナノ材料を除去する請求項 34 記載の方法。

【請求項 36】

前記ガス流がパルスジェット流である請求項 35 記載の方法。

【請求項 37】

ガスの前記パルスジェット流が前記 1 又は 2 以上のフィルターの下流側に導かれる請求項 36 記載の方法。

【請求項 38】

ガスのパルスジェットが定期的に導入され、カーボンナノ材料を除去する請求項 36 又は 37 に記載の方法。

【請求項 39】

前記 1 又は 2 以上のフィルターの上流側の圧力が、選択された最大圧力を超えて増加することに反応してガスのパルスジェットが導入され、炭素材料を除去する請求項 38 記載の方法。

【請求項 40】

ガスのバルスジェットが、選択された時間間隔で自動的に導入される請求項 35～39 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 41】

バルブを選択的に操作することにより、前記生成ガス流から選択的に隔離することができる回収器に、除去されたカーボンナノ材料が回収される請求項 34～40 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 42】

動力を前記 1 又は 2 以上のフィルターに加えることにより、前記カーボンナノ材料が前記 1 又は 2 以上のフィルターから除去される請求項 34～41 のいずれか 1 項に記載の方法

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本発明は、2001年8月30日に出願された米国特許仮出願 60/316,423 号及び 2002年3月15日に米国特許出願 10/098,828 号から優先権を得ており、これらの出願は、本発明の開示に矛盾しない範囲で、ここでは参照として組み入れられる。

発明の背景

本発明は、フラーレンなどのカーボンナノ材料についての分野にあり、特にこのような物質の連続合成に関連する。更に具体的には、本発明は連続稼動を促進するその場での (in situ) クリーニングを提供する、カーボンナノ材料回収のためのフィルター装置及び方法に関連する。

【背景技術】

【0002】

ここでは「カーボンナノ材料」という用語は、一般的には炭素原子の位置によって形成される六角形の間に 5 員環を含むことにより、グラファイト平面の曲面化を示す 6 員環を有し、少なくとも一寸法がナノメートルオーダーである如何なる炭素材料にも本質的に及ぶものである。カーボンナノ材料の例は、これらに限定されているわけではないが、フラーレン、単層カーボンナノチューブ (SWNTs)、多層カーボンナノチューブ (MWNTs)、ナノチューブル、及びナノメートル程度の寸法を有するネステッドカーボン構造体を含む。ここでは「フラーレン」という用語は一般にその寸法とは別に、両 6 員及び 5 員の炭素環を含む閉鎖籠状炭素複合物の全てに及ぶものであり、多量にある低分子量の C_{60} 、及び C_{70} フラーレンや、より大きな分子量のフラーレンとして知られる C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} 、及び高次フラーレン C_{2n} (但し n が 50 以上) などを含む。「フラーレン」という用語は当業者によって理解されている「溶媒抽出可能なフラーレン」(一般的にはトルエン又はキシレンに溶ける低分子量フラーレンを含む) と少なくとも C_{60} 程度の大きさの巨大フラーレンなど抽出不可能なより高次のフラーレンも含むように解釈されるものである。カーボンナノ材料は煤中でも製造可能であり、場合によってはカーボンナノ材料は煤から分離させることもでき、煤中に富化させることもできる。例えばフラーレンなどのカーボンナノ材料の合成中に生成された煤は通常はカーボンナノ材料の混合物を含み、これはカーボンナノ材料の更なる純粋化及び富化の元となり、カーボンナノ材料の好ましい特質をそれ自身で示し、それらの特質をもたす付加物として用いることが可能となる。「カーボンナノ材料」という用語は限定なしで用いられる場合には、検知しうる量のカーボンナノ材料を含有する煤も含む。例えば、フラーレンを含む煤は「カーボンナノ材料」という用語に含有される。

様々な種類のカーボンナノ材料は、それらの多様な特質に基づく様々な利用可能性を有する。フラーレンは治療法として、電子処理及びエネルギー変換において潜在的に有用である。フラーレン煤は、タイヤ製造において吸着材や添加物として使用するカーボンブラックとして優れた効果を発揮できる。ナノチューブは複合材料、電子装置及びディスプレイ

50

技術の強化材として潜在的な利用性を有する。

当業者の間では、カーボンナノ材料の商業的応用において大きな可能性が認められているが、コストが高く、用途開発のために必要な大量のカーボンナノ材料を入手するのが難しいことが、これらの材料を実用化するうえで大きな障害となっている。

フラーレン、単層カーボンナノチューブ (SWNTs)、多層カーボンナノチューブ (MWNTs) などのカーボンナノ材料は、制限なしに、例えばアーク法 (例えば米国特許 5, 227, 038 号及び 5, 876, 684 号)、燃焼法 (米国特許 5, 273, 729 号、5, 985, 232 号及び 6, 162, 411 号、ハワードら (1991) 『Nature』 (352 巻) 139~141 ページ、ハワード等 (1992) 『J. Phys. Chem.』 (96 巻) 6657 ページ、ハワード等 (1992) 『Carbon』 (30 巻) 1183 ページ、及びマキノ等 (1992) 『Comb. Flame』 (88 巻) 102 ページ、テイラー等 (1993) 『Nature』 (366 巻) 728~731 ページ)、電子ビーム蒸発 (例えば米国特許 5, 316, 636 号)、レーザーアブレーション (ザング等 (1999) 『J. Phys. Chem. B』 (103 巻) 9450 ページ) などの様々な方法で製造可能である。

このような方法において、カーボンナノ材料は処理室内で生成された後回収されるが、回収は例えば、回収表面から (W. クラッチマー等 (1990) 『Nature』 (347 巻) 354~357 ページ)、又は管状コンデンサー内の処理炉の外側から (ロレンツ等による米国特許 5, 304, 366 号)、グラスウール濾過装置内において (P. ヘプゲンと J. B. ハワード (1999) Fifth Int'l Microgravity Combustion Workshop, K. R. サッチステダーと J. S. ティエン編集『NASA/CP』 (1999) 208917、137 ページ)、又は袋状濾紙内において (海藤誠等による 1995 年に発行された JP 7138009 公開公報の要約) 擦り取ったりすることにより行われる。追加的な生成物を捕集するためのバッグフィルターと、殆どの生成物を回収する生成物回収タンクとを組み合わせる使用 2 段階回収方法は、村田勝英等によって 1994 年に発行された公開公報 JP 6056414 の要約に報告されている。しかし、2 つ以上の回収器が順次使用される場合を除き、これらの生成物質回収方法のうち、カーボンナノ材料の製造が進行中に回収表面のクリーニングを可能にする方法は 1 つもない。ロレンツ等は米国特許 5, 304, 366 号において、1 つの回収器が工程から外れ、その間他の回収器が稼動する複数のカーボンナノ材料回収器の使用を報告している。

当該分野では、カーボンナノ材料の実用化を促進するために、カーボンナノ材料のより大規模な生成とより低価格での製造が必要とされている。カーボンナノ材料合成の連続処理の開発は、合成を拡大しコストを下げる一つの手段である。より低コストでのカーボンナノ材料製造を可能にするには、合成工程を中断せずに操作出来る装置及び回収方法が必要である。また当該分野では、当業者には周知の様々なカーボンナノ材料合成方法と概して相性の良い回収器及び方法も必要とされている。本発明の装置及び方法は、このような汎用性を提供し連続処理を容易にする。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

発明の要約

カーボンナノ材料の連続合成を促進するため、本発明はフィルターを工程から外すことなく反応装置内においてその場でクリーニングでき、合成を妨げることなく回収される生成物を (カーボンナノ材料の) 反応装置から取り出す、カーボンナノ材料回収のためのフィルター装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

回収フィルター装置は、反応装置内においてその場でクリーニングされ、捕集されたカーボンナノ材料をフィルターに動力を加えることにより放出する。駆動力 (motive force)

はフィルターが生成物を捕集する所定位置にある時に加えられる。カーボンナノ材料の合成を妨げずに反応装置からカーボンナノ材料を収集して取り出すことができるようにして、カーボンナノ材料をフィルターから除去する。駆動力は反応装置内のフィルターに選択的に加えられ、反応炉を開けたり、フィルターを反応装置から外したりする必要無く、捕集された生成物が解放される。駆動力は様々な方法でフィルターに加えられるが、通常は処理質の外部からフィルターに選択的に加えられる。駆動力は機械的に直接加えるが、フィルターが生成物を含む気流中にある間に、例えば、軽く叩いたり、こつこつ叩いたり、振ったり、振動させたり、又は別の方法で機械的にフィルターを動かしたりする。

例えば、駆動力を加えてフィルターを激しく動かし、そして収集されたカーボンナノ材料は、重力によって受容器又は回収器に落下して除去される。あるいは気流をフィルターに当てることもでき、特にフィルターの下流側に逆方向の気流を加えて、収集された生成物をフィルター孔から直接除去する（ここで「下流」とは生成物を含む気流について定義する）。駆動力はまた、フィルターに駆動力を加える気流を発生させ、収集された物 (material) を取り除くことによっても間接的に加えることができる。好ましい実施例では、外部のガス源からの気流をフィルターへと導くことにより、駆動力をフィルターに加える。この実施例では、フィルターに接触する気流によって、フィルターに駆動力を加えて収集した生成物を除去することもでき、収集した生成物をフィルター孔から除去することもできる。逆気流は、収集した生成物をフィルター孔から除去するのに好ましい。具体的な実施例では、気体流はパルス化されたガスジェット (pulsed jets of gas) の形態で供給されるが、より好ましいのは、例えば、ベンチュリノズルを用いて供給される高圧ガスパルスである。この実施例では、高圧ガスパルスは、収集した生成物を除去する駆動力を供給することで、気流により収集した生成物を孔から直接除去でき、またフィルターに沿って衝撃波を起こすことができる。

本発明の回収装置及び方法は、カーボンナノ材料の連続合成を中断することなく、処理装置からカーボンナノ材料を除去し、生成物を発生させる反応装置内での連続合成を可能にする。フィルターから除去され回収された生成物は、生成物の反応炉からの除去を促進するように形成されている受容器、又は回収器中に落下する。これらの受容器又は回収器は、生成気流を妨げたり、反応炉内での連続合成を中断させたりせずに生成物を除去できるように、合成室の外からも扱うことができる。そのために多様な入口を設けることができる。

本発明のフィルター装置は、カーボンナノ材料を合成する反応炉と流体的に連通し、反応炉からの生成ガス流 (product gas flow) を受け取るガス透過性のフィルターを1又は2以上有する。生成物を含む気体流によって運ばれるカーボンナノ材料が、フィルター上で捕集されるように、反応炉からの生成物を含む気流のうち少なくとも十分量が、1又は2以上のフィルターを通過する。フィルターは、低分子量のカーボンナノ材料を含む煤やその他の粒子を捕集する。また、フィルター装置は、捕集されたカーボンナノ材料を除去するフィルタークリーニング装置を有する。このフィルタークリーニング装置は、駆動力をフィルターに伝えて捕集されたカーボンナノ材料を取り除く。この駆動力は生成気流からフィルターを移動させることなく、及びフィルターを通過する生成ガス流を妨げることなく、加えられる。更にフィルター装置は、解放されたカーボンナノ材料を、フィルターを通る生成ガス流を阻害することなしに回収する排出口を反応装置内に有する。一実施例では、合成を中断することなく反応炉から取り外すことができ、生成物を回収した上で元の位置に戻すことができる生成物受容器又は回収器が用いられる。

本発明のフィルター装置は、1又は2以上のガス透過性フィルター、及びフィルタークリーニング装置を有する。フィルターは、カーボンナノ材料を合成する反応炉と流体的に連通し、反応炉からの生成物を含む気流を受けるよう配設されている。生成物を含む気流はフィルターを上流から下流へ通過し、生成物を含む気体により運ばれるカーボンナノ材料はフィルター上で捕集される。

フィルタークリーニング装置は、駆動力をフィルターに加えて生成物を除去する。好ましい実施例では、フィルタークリーニング装置は、気流をフィルターに供給し生成物を除去

する。好ましくは、この気流は逆に流れ（生成物を含む気流と比較して）、フィルターの下流側に加えられる。好ましくは、この気流はパルス化されたガスジェットとして供給される。気流を用いるフィルタークリーニングは駆動力をフィルターへ伝え、そしてまた気流をフィルター孔に通す。結果としてこれらの仕組みのどちらか一方又は両方によって捕集される物質を除去することができる。

また、フィルター装置は、フィルターから除去された生成物を回収する受容器、又は回収器を有する。生成物回収器は、単に収集した生成物を期待通り除去するのに利用できる反応炉の表面であってもよい。生成物回収器は、選択的に反応装置から隔離できる生成物回収のための空間も含み得る。

また、本発明は、本発明のフィルター装置を用いて、合成反応炉からカーボンナノ材料を回収する方法も提供する。この方法は、反応炉からの生成気体流を遮るフィルターを1又は2以上備え、定期的に駆動力及び/又は気体流をフィルターに加えて、捕集された物質を除去する工程を含む。更に、この方法は、解放された物質を定期的に反応炉から回収する工程を有する。フィルターのクリーニング及び反応炉からの生成物の回収は、生成物を含む気流からフィルターを移動させたり、反応炉からの生成物を含む気流を止めたりすることなく行われる。

また、本発明は、カーボンナノ材料連続製造のための反応装置及び方法を提供する。本発明に係る連続製造方法は、カーボンナノ材料合成のための反応炉を用い、反応炉からの生成ガス流から生成物であるカーボンナノ材料が、本発明のフィルター装置内で連続的に収集され、反応炉の生成物を含む気流からフィルターを移動したり、反応装置内での合成を中断したりすることなく、駆動力及び/又は気流をフィルターに加えて、カーボンナノ材料をフィルターから解放又は除去する。本発明に係るカーボンナノ材料連続製造方法は、カーボンナノ材料を運ぶ生成ガス流を発生させる如何なるカーボンナノ材料合成方法にも用いることができる。特に、当業者に周知であって理解されているアーク合成法又は燃焼合成法は、本発明の装置及び方法において用いることができる。

合成反応炉内にて生成されるカーボンナノ材料は、反応炉から送出される生成ガスによりフィルターへと運ばれる。このフィルターは生成物を含む気流を受け、その中にカーボンナノ材料を捕集するように配設されている。フィルター上で捕集される生成物は、上記の通り、駆動力及び/又は気流をフィルターに加えることによりフィルターから除去される。フィルターから放出されると、生成されたカーボンナノ材料は反応炉から回収され取り出される。一実施例では、フィルターから放出される生成物を受け取るために、生成物回収器は反応装置と選択的に接続するように配設されている。生成物回収器は反応炉から隔離でき（例えばバルブを閉じることにより）、反応炉内の気流を中断することなく生成物を除去できる。

本発明のフィルター装置と、カーボンナノ材料を合成する反応装置とを組み合わせることにより、カーボンナノ材料の連続製造中に回収表面をクリーニングすることができ、従来は一括合成法であったものを連続法に変えることができる。本発明の装置及び方法を用いることにより製造コストを下げ、炭素材料の製造規模を拡大し、実用化へ促進につながる量の炭素材料の入手可能性が向上するであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

発明の詳細な説明

本発明は、フラーレン、及びフラーレン煤を含むカーボンナノ材料を合成、及び回収するための改良された方法及び装置を提供する。具体的かつ好ましい実施例では、カーボンナノ材料の合成は連続的である。ここでは合成工程に関する「連続的」という用語は、バッチ処理と区別するために用いられるが、バッチ処理においてはひとまとまりの生成物が生成され、反応装置内の壁面、フィルター又はその他の表面にて回収され、工程を停止した上で装置から生成物を除去する（即ち、1又は2以上の壁面から生成物を除去される及び/又はフィルターをクリーニングして収集した生成物を取り除く）。

カーボンナノ材料用の改良された反応装置は、生成ガス流によって運ばれるカーボンナノ

材料を生成する合成反応炉と、生成ガス流で運ばれるカーボンナノ材料を受けて捕集するために配設されるフィルターと、選択的に駆動力及び／又は気流をフィルターに加えて、フィルターによって捕集されるカーボンナノ材料を放出するフィルタークリーニング装置と、フィルターから放出されるカーボンナノ材料を受け取る回収器とを有する。この回収器は、生成物の連続合成を中断することなく、回収された生成物を取り出すために選択的に使用し得る。

フィルター内で捕集されるカーボンナノ材料は、フィルタークリーニング装置によって駆動力及び／又は気流を加えることにより解放される。駆動力は例えば生成物を含む気流からフィルターを除去せずに機械的に軽く叩いたり、こつこつ叩いたり、揺らしたり、振ったり、振動させたり、又は別の方法でフィルターを動かして加えられる。具体的な実施例では、パルス化された又は断続的なガスの流れをフィルターに加えることにより、フィルターに駆動力を加えることが出来る。高圧パルス又はガスジェットを用いてフィルターに衝撃波を加え、収集した物質を除去することができる。気流、特に逆洗流はフィルターに加えられ、フィルター孔を通り収集した物質を直接除去する。

フィルターをクリーニングする気体パルスを用いる本発明に係るフィルタークリーニング装置において、気流又は気体パルスをフィルターに向かって駆動して駆動力、衝撃波、又は気体パルス、若しくは気流が選択的にフィルターに加えられる。1又は2以上の気体パルスによって、捕集生成物をフィルターから解放する。気流は反応炉が稼動している間に選択された間隔で定期的に駆動してもよいし、又は反応炉内を最大圧にするためのシステムパラメーターに応答して駆動してもよい。

具体的な実施例では、本発明のフィルタークリーニング装置は、フィルターに向かって断続的な気流又は気体パルスを生成して、フィルターからカーボンナノ材料を除去するために、1又は2以上の気体注入口をフィルター近傍の反応炉内に有する。好ましい実施例では、気流は気体パルスジェットとして供給され、フィルターの下流側に導かれる。

フィルター装置の生成物受容器又は回収器は、反応炉の壁面（例えば壁面の凹部）と一体であってよく、フィルターから除去される生成物を受け取るよう、フィルターに対して配設されてもよい。あるいは、回収器は、放出される生成物を受け取る別個の、反応炉から隔離することができる容器である。生成物回収器は、カーボンナノ材料の合成を中断せずに収集物質を取り出すために選択的に使用され得る。一実施例では、反応炉から生成物を取り出すために外部のバルブ（例えば排出口）が開かれる。その他の実施例では、生成物回収器は反応炉から選択的に隔離（例えばバルブによって）される。この場合、フィルターがクリーニングされている間バルブは開いており、その後バルブを閉じ、反応炉から生成物回収器を隔離し、生成物を除去することができる。回収器から生成物が除去され、フィルターに生成物が積層したのち、駆動力及び／又は気流を加えることにより再びフィルターがクリーニングされ、バルブが再び開かれて生成物を回収できる。

本発明のフィルター装置は、生成物合成を停止したり、合成中に発生する生成ガス流中からフィルターを移動したりする事なく、フィルタークリーニング及び生成物の回収を可能にする。本発明以前には、カーボンナノ材料の製造において、回収器表面をクリーニングし、生成物を回収するために、生成物合成を中断したり合成中に発生する生成ガス流からフィルターを移動したりすることが必要であった。本発明のフィルター装置及び方法を利用することにより、基本的に連続運転反応炉として稼動することができるよう、合成反応炉の運転時間を大幅に延長できる。

図1は、カーボンナノ材料を回収するため、パルスジェットでクリーニングされるフィルター装置を示す。フィルター室(1)はカーボンナノ材料合成反応炉(10)に接続する注入口(3)を有する。カーボンナノ材料合成反応炉は、少なくとも1のカーボンナノ材料を運ぶ生成物を含む気流を製造する。カーボンナノ材料は、合成工程の結果として運ばれるか、本発明の回収器を使用する目的で運ばれるかのどちらかが可能であり、例えば、生成物を含む気流内で生成されないカーボンナノ材料は、濾過及び回収のための気流によって運ばれ得る。本発明が適合できるカーボンナノ材料合成法は、燃焼法（即ち煤生成火炎）、カーボンアーク法、炭化水素熱分解法（プラズマ使用又は不使用）、レーザーアブ

レーション法、そしてRFプラズマ法である。好ましい実施例では、本発明は燃焼法、特に煤生成火炎合成法と共に用いられる。

フィルター室(1)はガス透過性フィルター(2)を有する。前記ガス透過性フィルターは、カーボンナノ材料合成反応炉(10)からの生成物を含む気流の相当量、好ましくは全てがフィルターを通過するよう配設されている。生成物を含む気流はフィルターを通過し、気流によって運ばれるカーボンナノ材料はフィルターに衝突し、生成物を含む気流から分離され、そしてフィルターの表面又は内部に集まる。気流がフィルターの周囲を通る如何なる経路の存在も、生成物の回収率を低下させる結果となるので、避けるべきである。実質的にフィルターを迂回するような経路があると、回収効率は低下する。好ましくは、フィルターは広い表面積を備える袋形状である。袋形状のバッグフィルターはカーボンナノ材料製造に用いられる合成方法に適合する(compatible)が選択される。バッグフィルターは柔軟性があるものが好ましく、通常は生成物を含む気流中に位置する支持構造内に設けられる。

様々な種類のバッグフィルターが市販されており、経済的なカーボンナノ材料を回収する手段を提供している。本発明に有用なセラミック繊維のバッグフィルターは3M(登録商標)FB-900バッグ、及び3M(登録商標)Nextel(登録商標)バッグなどを含む。3M(登録商標)製品についての資料には、3M(登録商標)FB-900バッグは工業所有権を取得している無機コーティングを施したガラス織布を備えると記載されている。Nextel(登録商標)はアルミノホウケイ酸塩、アルミノシリカ、アルミナジルコニアイトリア(almina zirconia yttria)及びアルミナを含む組成範囲のセラミック繊維に使用されている商標である。グラスファイバー、ポリマ繊維、及びテフロン(登録商標)でコーティングしたポリマ繊維のバッグ(例えば米国特許4,983,434号)は、ガス温度が十分に低い(約300℃未満)場合、本発明の装置及び方法に用いることができる。フィルターの孔径は約10ミクロン未満であるのが好ましい。大きな孔(10ミクロンより大きい)を有するフィルターは、カーボンナノ材料の収率が低い可能性があり、概して望ましいとは言えない。しかし、生成物が合成中に固まる場合、生成物を回収するためには大きな孔径のフィルターも許容される。

バッグフィルターは濾過及びクリーニングの間、フィルターを通る気流が実質的に滞留することなしに、形状を保つように支持される。バッグフィルター支持材は図1においては詳細に示されていない。様々なバッグフィルター支持ケージは当業者には周知である。米国特許4,259,095号及び5,800,580号にはバッグフィルター支持材の形状が複数記載されている。好ましい支持ケージはユタ州ソルトレイクシティのナショナルフィルターメディアインク(National Filter Media Inc.)から入手できるようなワイヤフレームである。

フィルター室は、フィルタークリーニング装置(20)に接続する注入口(5)を有し、捕集された固体をフィルターから除去する働きをする。図1に示すように、注入口(5)はバルブ(22)を介しフィルター室と接続する。バルブ(22)はフィルター室の内側又は外側に位置し得る。フィルタークリーニング装置の部品(例えばジェットを形成するに用いられるオリフィス)は図2の下部に示すように、注入口(5)を越えてフィルター室(1)の中に延長することができる。

いくつかの実施例では、フィルタークリーニング装置は、気体透過性フィルターを通過する気流を作り出すためのガス送出導管を有する。フィルタークリーニングに好ましいガスは、進行中の合成に悪影響を与えたり、望ましくない汚染物質を導入したり、回収された生成物に悪影響を与えたりしないガスである。フィルタークリーニングに適する模範的なガスは窒素、アルゴン及び空気などである。ガス源は例えば業務用であり、固体を含まない気体のタンク(24)である。ガス源は好ましくは送出導管に供給される際に少なくとも約25psi(ポンド/平方インチ圧力)まで加圧されている。ガス圧力はフィルターから固体を除去するのに十分な威力のガスパルスを生じさせるほど高いものが好ましい。好ましくは、圧力は少なくとも約100psia(ポンド/平方インチ絶対圧力)である。より好ましくは、圧力は約115psiaである。フィルタークリーニング装置に導入

されるガスの圧力を調節するのに、適切な圧力調整装置を用いるのも可能である。好ましい構造では、クリーニングガスが選ばれ、フィルターの方へガスの逆流を作り出す。「逆流」とは、クリーニングガスがフィルターの下流側（フィルター室の排気口側）からフィルターの上流側に流れることを意味する。より穏やかな逆流を発生させる方法も適切に機能するが、好ましくはフィルターを通るガス逆流は、フィルターの下流側で作用する強いパルスジェットによって作り出される。

フィルタークリーニングに特に効果的な方法の1つは、バッグフィルターの全長を伝わる衝撃波を生み出す1又は2以上のガスパルスを用いることによるものである。衝撃波はバッグフィルターを物理的に振動させ、表面に回収された物質を除去する。この様な方法は、バッグフィルターの装置向けとして米国特許4,082,523号に記載されている。¹⁰ ガスジェットパルスを形成するには、ジェットを作り出し、ジェットのパルス作用を作り出す。ガスのジェットパルスを用いるバッグフィルタークリーニング装置は、「パルスジェット」クリーニング装置として知られる。ジェット形成オリフィスをフィルターの下流側に適切に配置し、オリフィスを通じ高圧ガスを急速に排出しジェットを作り出すことにより、ジェットがフィルターの下流側で作用するように作られる。ジェット形成オリフィスは図1には示されていない。最も効果が有るのはベンチュリノズルであるが、如何なるガス注入口もある程度のクリーニング作用はある。ジェットはバッグフィルターから、主にバッグフィルターの上流側から固体を除去するよう設計されている。ジェットのパルス作用は高圧ガスタンクと注入口(5)の間に位置するバルブ(22)を開閉することにより作り出される。バッグフィルターから固体を除去するパルスジェット装置を作る模範的な方法は米国特許3,739,557号、5,395,409号及び5,837,017号に記載されており、ここでの方法及び装置に利用するのに有用である。カーボンナノ材料生成のための反応炉に使用するために容易に適用可能なパルスジェット装置は、ネイション フィルター メディア インク (Nation Filter Media Inc.) (ユタ州ソルトレイクシティ) から市販されている。

2以上のバッグフィルター、及びパルスジェットクリーニング装置を同じ反応装置内で同時に使用することが可能であり、これによりフィルターの表面積が増加するという利点がある。反応装置内でクリーナーを伴った、サイズ、型、又は素材が異なる1又は2以上のフィルターを使用できる。カーボンナノ材料の生産率が増加するにつれ、追加のフィルターを導入する、又は現存のフィルターのサイズを大きくすることにより、濾過容量を増やすことが出来る。複数のフィルターのクリーニングは同時に又は順次行うことが可能である。²⁰

図1ではカーボンナノ材料は、フィルター室の底部にあるバルブ(9)を通じてフィルター室から除去される。図で示した実施例では、フィルター室の底部又は床部が生成物受容器又は回収器として機能する。ジェットパルスがフィルターからカーボンナノ材料を解放すると、カーボンナノ材料は重力によってフィルター室の底部に落下する。そしてバルブ(9)を開き、回収された生成物を排除する。例えば生成物はバルブ(9)を介し密閉回収容器に移される。³⁰

フィルター室からカーボンナノ材料を除去するために利用できるその他の取り出し装置は、制限なしに、フィルター室底部のアルキメデススクリュウを含み得る。カーボンナノ材料回収を補助するために、フィルター室内の自動ブラシ、又は貫通接続部を介して手動で操作されるブラシが用いられる。人体がカーボンナノ材料にさらされるのを避け、エアロゾル(aerosol)形成によってカーボンナノ材料が失われるのを最小限にするために、カーボンナノ材料は密閉容器に移す。回収器が交換され、バルブが再開され、合成を中断せずにより多くのカーボンナノ材料を受け取ることが出来る。⁴⁰

フィルター室はまた排気口(7)を有する。フィルター室からの排ガス(生成物が除去された反応炉からの排ガス)は排出される前に熱交換器、真空ポンプ、及び/又はガス洗浄装置(scrubbing system)に送出される。

クリーニング装置はオペレーターによって手動で作動するか、所定のスケジュールに従って、又はシステムパラメーターの変化に反応して自動化することが可能である。例えば、⁵⁰

フィルター上流の圧力上昇、又はフィルター下流の急な圧力低下又はガス流によってクリーニングが始動する。フィルタークリーニングの圧力反応作動には、反応装置内の圧力センサー及び、クリーニング装置を作動するための適切な電子リレー回路、例えばガス注入口の作動が必要である。

反応装置（フィルターの上流）の構成要素は用いられる合成法に特有であり、従って合成法ごとに異なる。例えば、異なる種類のカーボンナノ材料生成物（又はそのような生成物の異なる相対量）は異なる合成法（例えば、化合又はアーク合成法）を用いて生成される。たとえ同じ合成法を用いる場合でも、選択された種類の生成物を生成するのに最適な反応炉の条件（例えば気流速度、温度、出発物質及び出発物質の相対量）は異なる。特にフラーレンの燃焼合成は一般的に真空下（例えば20 torrから200 torr）で行われる。従って、フィルターからの排ガスは真空ポンプに送出されるが、熱交換器やガス洗浄装置のような構成要素を真空ポンプより前の排気管に配設することができる。カーボンナノ材料合成に最適な圧力は、フラーレンに最適な圧力よりも高い可能性がある。当業者は必要以上の実験を行うことなく所定のカーボンナノ材料の製造を最適化する圧力及び流速を選択することができる。

本発明の回収フィルター装置は、2つの重要な機能を果たす。第一に、気流によって運ばれるカーボンナノ材料を回収しながら濾過する。第二に、本装置のフィルタークリーニング装置はカーボンナノ材料合成工程を中断することなく、フィルター上の炭素積層を防止する。例えば、低圧を必要とする合成方法では、記述されているフィルタークリーニング装置は、カーボンナノ材料を製造するための低圧を維持するのに必要なポンプ機能を回復しながら、カーボンナノ材料を含む凝縮物の堆積をフィルターから効率的に除去することができる。

大気圧又はそれに近い圧力での単層カーボンナノチューブ（SWNT）合成方法では、本発明のフィルタークリーニング装置の使用は、圧力増加を防止するので特に利点がある。フィルター上の炭素積層を防止することにより、現在可能な間隔よりも長い間隔でカーボンナノ材料合成を行うことができ、合成工程の連続運転を促進することができる。

図2はカーボンナノ材料生成の連続運転のために構成される本発明の反応炉を示す。反応炉はカーボンナノ材料製造、特にフラーレン製造の燃焼装置を例示する。反応炉は、逆流を供給するために操作される本発明のバルスジェットクリーニングフィルター装置を有する。図で示した実施例では、バーナー（60）はカーボンナノ材料合成反応炉（10）に内包される。合成反応炉はフィルターバッグ（2）を有するフィルター室（1）に接続されている。このフィルターバッグは、例えば支持ケージによって支持され、生成物を含む気流がフィルターを通過するよう形と位置を維持される。また、フィルター室は、合成反応室に接続するために、合成室からのガス流の冷却と流通をさせる水冷配管（6）を有する。水冷配管の温度は、配管中の生成物堆積を回避するのに十分な温度に保たれている。フィルタークリーニング装置（20）はバルスジェット装置である。バルスジェット装置は100 psiの窒素タンクを加圧ガス源として利用し、ベンチュリノズル（27）を介して窒素を送ることにより、フィルターの下流側で作用するジェットを作り出すことができる。この実施例において、バルスジェット装置のバルブ（22）を素早く開閉し、ガス貯蔵器（24）からフィルター室（1）へ流れ込む急速なガスパルスを作り出す。排ガスは熱交換器（40）、圧力調整用スロットルバルブ（45）及び真空ポンプ（50）に連通している。図2に示す燃焼装置は、2002年3月15日に出願された米国出願10/098, 829号に記載されているように、多孔質耐火バーナープレートを含むバーナーを有することができる。燃焼装置のその他の構成要素に関する更に詳しい情報は同引用中に記載されている。

図2に示す装置と類似の装置に、米国出願10/098, 829号に記載されているように、フラーレン合成に煤生成火炎が使用された場合、3M FBM-900バッグフィルターは、フラーレン及びフラーレン煤を含む製造されたカーボンナノ材料のほぼ全てを回収した。

本発明のその他の実施例において、フィルター及び／又はジェットクリーニング装置は合

成反応室内に配置できる。これは重力によって生成物が受容器又は回収器に入るのを補助する水平型又は下降型の合成法に特に有用である。フィルターは水平配置でも又は傾斜配置でも機能するので、フィルター方向は変えてもよい。

本発明は、少なくとも1種のカーボンナノ材料を運搬する生成ガス流を生成するカーボンナノ材料合成反応炉を備える工程と、相当量の前記生成ガス流を妨げるように配置されたフィルターを少なくとも1つ備える工程と、前記フィルターで前記カーボンナノ材料を収集する工程と、不活性ガスの逆方向流を用いて前記フィルターで収集した、前記カーボンナノ材料の少なくとも一部を除去する工程と、前記フィルターから除去された前記カーボンナノ材料を回収する工程とを有するカーボンナノ材料の回収方法を提供する。

もしフィルターからカーボンナノ材料を除去するためのフィルタークリーニング方法に適合する合成方法が選択されれば、カーボンナノ材料回収の方法を連続的にすることが可能である。フィルターからカーボンナノ材料を除去しても合成工程が大きく中断されない場合、その合成方法はフィルターからカーボンナノ材料を除去する方法に適合される。驚くべきことに、使用されるバーナーが冷却されない表面を有した場合、煤生成火炎フラーレン合成室の後方に位置するバッグフィルター装置のバルスジェットクリーニングは、火炎を消すことなく永続的に稼動することが出来た。バルスジェットクリーニング法と煤生成火炎フラーレン合成室の適合性のよさは高温のバーナー及び反応炉によって証明されたが、これはこの発明のフィルター装置を用いた米国出願10/098,829号に記載されている。

如何なる理論にも拘束されるものではなく、バルスジェットクリーニングにより火炎が消火されると、高温のバーナープレートが暖機後のバーナーを再点火すると確信する。米国出願10/098,829号に記載のバーナーの場合、暖機時間はおよそ10~20分であった。バルスジェットクリーニングによって炎が消された場合に自動的に再点火するパイロットライトを加えることにより、高温のバーナーを内蔵していないフラーレン合成室に対しても適合できる。ここでの装置を利用することにより、合成を中断することなく大量に（プローブで回収される比較的少量に比して）炭素生成物を回収できる燃焼装置を作り出すことが可能となる。

当分野で通常の知識を持つ者であれば、装置の構成要素、方法工程、及び材料の同等物、本発明に包含されるそれらの周知の機能的に同等な物全てを理解するであろう。また、当分野で通常の知識を持つ者は、ここで詳細に述べられている以外の装置部材、方法及び材料も本発明の装置及び方法に用いることが出来ることを理解するであろう。例えば、バルスジェットガスを用いるフィルタークリーニング装置がここに詳細に記載されているが、フィルターに駆動力を加える他の方法がこの分野では周知であり、本発明の装置にも容易に適合させて使用できる。例えば、米国特許出願3,955,947号は、バッグフィルター支持部材を叩くことによるその場でのフィルタークリーニング方法を記載している。ここに引用されるすべての引用文献はここに開示される発明と矛盾しない範囲で参照として組み入れられる。

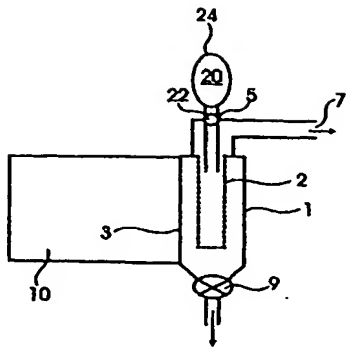
【図面の簡単な説明】

【0006】

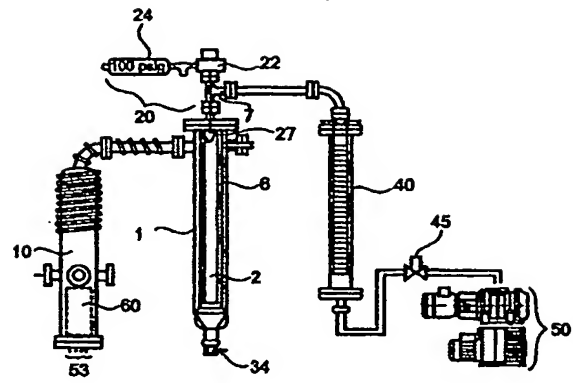
【図1】カーボンナノ材料を回収するバルスジェットクリーニングフィルター装置を略図的に示す。

【図2】本発明のバルスジェットクリーニングフィルター装置を有するフラーレン製造の燃焼装置を略図的に示す。

【図 1】



【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.